Über
2,1-Thio-indigoide der Anthrachinonreihe und 2,1-Anthrachinon-thiazole

---

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde, vorgelegt der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Walter Heitz

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1931

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544313_0122

Über
2,1-Thio-indigoide der Anthrachinonreihe und 2,1-Anthrachinon-thiazole

---

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde, vorgelegt der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Walter Heitz

aus Basel

Meinen lieben Eltern gewidmet

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.

1931

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *H. Rupe* und Dr. *P. Ruggli*.

Basel, den 11. März 1931.

Prof. Dr. *W. Matthies*
Dekan.

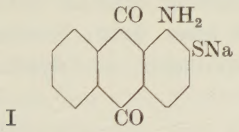
R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XIV
Fasciculus Secundus.

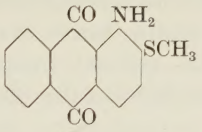
Über 2,1-Thio-indigoide der Anthrachinonreihe.

Als die vorliegende Untersuchung begonnen wurde, waren von Anthrachinon-thio-indigoiden nur die 2,3-Verbindungen aus 2-Chlor-3-carbonsäure und Thio-glycolsäure durch die Patente der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel bekannt. Unsere Versuche in der 2,1-Reihe verfolgten ursprünglich andere Ziele, nämlich die Darstellung von Thiazolen, über die in der nächstfolgenden Arbeit berichtet wird. Da unser Material zu weiteren Ringschlussversuchen geeignet erschien, wandten wir uns weiter der Synthese von „Oxythionaphtenen" und Indigoiden der 2,1-Reihe zu, die den Gegenstand der vorliegenden Mitteilung bilden.

Als Ausgangsmaterial diente ein o-Amino-thio-phenol, das 1-Amino-2-mercapto-anthrachinon der Formel I, das durch längeres Erhitzen von 1-Amino-anthrachinon mit Natriumsulfid in Form seines gut krystallisierenden Natriumsalzes erhalten wird[1]). Die violette alkalische Lösung dieser Substanz lässt sich leicht mit Dimethylsulfat methylieren und gibt den roten Methyl-thio-äther II.



I



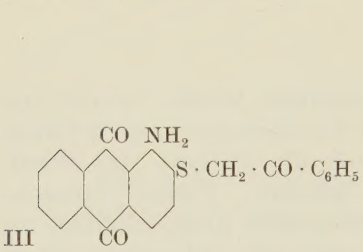
II

Bei Umsetzungen des Amino-mercaptans (Natriumsalz) mit Halogenderivaten reagiert die Mercaptangruppe infolge ihrer grossen Aktivität sehr leicht. Die Aminogruppe verhält sich wesentlich träger und wird von Halogenverbindungen unter milden Bedingungen nicht angegriffen; sie ist aber zu Ringschlüssen befähigt und kann auch über die Diazoreaktion durch andere Gruppen ausgetauscht werden.

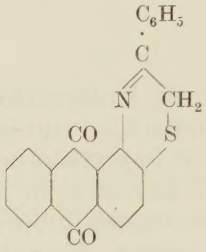
So geht das Amino-mercaptan (I) beim Schütteln mit ω-Bromacetophenon unter gelindem Erwärmen in das entsprechende (1-Amino-anthrachinon-2-thiomethyl)-phenyl-keton (III) über. In diesem lässt sich das Carbonyl leicht mit der orthoständigen Aminogruppe kondensieren; beim Erhitzen auf 130° oder beim Erwärmen mit Eisessig oder Nitrobenzol spaltet sich eine Molekel Wasser ab,

[1]) D. R. P. 290 080 der *Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron* (1916); Frdl. **12**, 439.

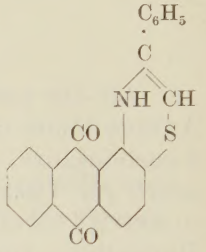
und man erhält eine blaue Substanz der Formel IV bzw. V, die den Charakter eines Ketimids hat und einen Thiazinring an den Anthrachinonring angegliedert enthält. Dieselbe Substanz wird auch erhalten, wenn man das offene Keton in konz. Schwefelsäure löst und mit Wasser wieder ausfällt. Beim Verküpen geht das Ketimid in Lösung, wird aber dabei leicht unter Rückbildung von Acetophenon gespalten.



III

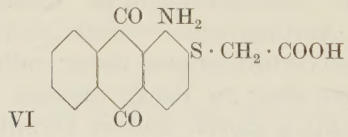


IV

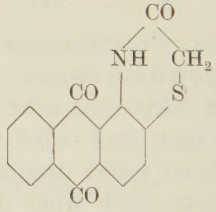


V

Für unsere Zwecke war die Kondensation mit Monochloressigsäure von Interesse; sie verlief sehr glatt und ergab die 1-Amino-anthrachinon-2-thioglycolsäure (VI), welche als Natriumsalz zinnoberrote Nädelchen bildet. Um nun in die benachbarte 1-Stellung eine Carboxylgruppe einzuführen, musste die Aminogruppe zunächst durch den Cyanrest ersetzt werden. Da die Diazotierung der Amino-anthrachinone aber ihre Lösung in konz. Schwefelsäure erfordert, trat schon hierbei wieder der naheliegende Ringschluss zu einem Thiazin ein, und man erhielt das orangegelbe Lactam der Formel VII, das auch auf anderem Wege, zum Beispiel durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid oder Eisessig erhältlich ist. Es ist beständig gegen kalte Natronlauge, wird aber beim Erwärmen mit roter Farbe gelöst, indem wieder Aufspaltung zu Amino-anthrachinon-thioglycolsäure eintritt.



VI

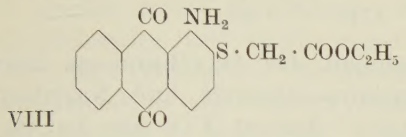


VII

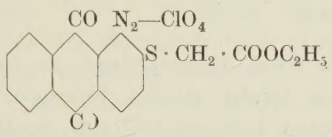
Da der leichte Ringschluss der freien Säure störend im Wege stand, haben wir das Amino-mercaptan (I) mit dem Ester der Bromessigsäure umgesetzt. Der entstehende 1-Amino-anthrachinon-2-thioglycolsäure-äthylester (VIII) zeigte keine so grosse Neigung zum Ringschluss[1]) und liess sich daher mit Nitrosylschwefelsäure glatt diazotieren. Die Diazoverbindung ist in diesem Fall wasser-

[1]) Derselbe tritt erst beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure ein und führt gleichfalls zu dem Lactam VII.

löslich, liess sich aber gut in Form des prächtig krystallisierenden Diazo-perchlorats (IX) isolieren. Letzteres ist harmlos und lässt sich gut in grösseren Mengen verarbeiten.

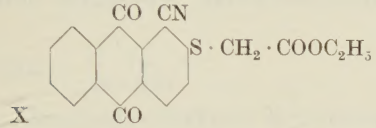


VIII

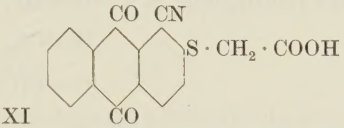


IX

Beim Eintragen des Diazo-perchlorats in warme Kalium-cuprocyanidlösung entwickelt sich Cyangas, und es erfolgt ein glatter Ersatz der Diazogruppe durch Cyan. Der 1-Cyan-anthrachinon-2-thioglycolsäure-äthylester (Formel X) krystallisiert in braunen Nadeln.



X



XI

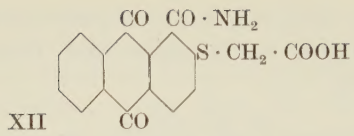
Während nun in der Benzolreihe die o-Cyan-phenyl-thioglycolsäure (allerdings die freie Säure) schon durch Erwärmen mit sehr verdünnten Alkalien den Thionaphtenring schliesst[1]), ergab unser Ester (X) hierbei nur unerfreuliche schwarze Substanzen, die nicht krystallisiert erhalten werden konnten. Es schien Verseifung einzutreten, doch verlief die Reaktion nicht glatt. Wir gingen daher zur sauren Verseifung über. Durch längeres Kochen mit Salzsäure und Eisessig wurde die freie 1-Cyan-anthrachinon-2-thioglycolsäure (XI) erhalten[2]). Sie war in wässriger Natronlauge allerdings nicht merklich löslich, bildete aber ein Pyridinsalz. Da die analytischen Unterschiede bei diesen grossen Molekeln ziemlich klein sind, haben wir zur Bestätigung den ganzen bisherigen präparativen Weg mit dem Methylester (statt Äthylester) ausgeführt, und erhielten so eine zweite Reihe von Produkten, die vom vorliegenden Präparat (XI) an mit der ersten Reihe identisch wurden. Für die Darstellung können wir überhaupt den Weg über die Methylester mehr empfehlen, da die Produkte schneller rein zu erhalten sind.

Durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure liess sich die Cyangruppe in 1-Stellung bis zur Säureamidstufe (XII) verseifen. Diese Anthrachinon-1-carbonsäureamid-2-thioglycolsäure ging weiterhin beim Kochen mit verdünnter Natronlauge in die Dicarbonsäure XIII über, die bei der gewöhnlichen Thioindigosynthese der Phenylthioglycol-o-carbonsäure entspricht.

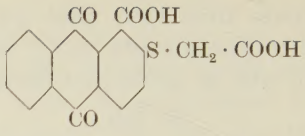
---

[1]) *P. Friedländer*, A. **351**, 416 (1907).

[2]) Eine isomere Ringformel (Amino-thiophen-carbonsäure) ist mit Rücksicht auf die folgenden Präparate unwahrscheinlich.



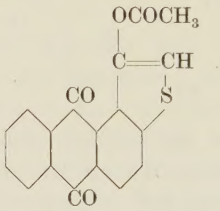
XII



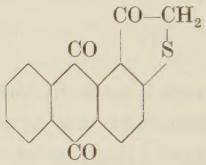
XIII

Der Ringschluss zu einem Analogon des Oxythiophens liess sich leicht durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat bewerkstelligen, wobei das Acetyl-derivat XIV des Anthrachinon-2,1-(β-oxy)-thiophens entstand.

Es ist ein relativ leicht löslicher Körper, der sich gut aus Amylalkohol in hellbraunen Nadeln erhalten lässt, die den verhältnismässig niederen Smp. 154° zeigen. Durch Kochen mit verdünnter Natronlauge wurde es zum „Indoxyl", dem Anthrachinon-2,1-(β-oxy)-thiophen XV verseift, das violettschwarze Krystalle bildet.



XIV

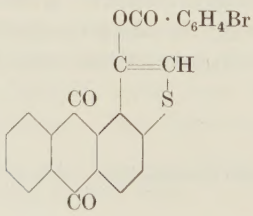


XV

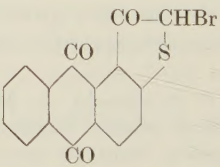
Was die Ausbeuten betrifft, so erhielten wir aus 40 g 1-Aminoanthrachinon:

38 g 1-Amino-2-mercapto-anthrachinon (I),
36,7 g 1-Amino-anthrachinon-2-thioglycolsäure-äthylester (VIII),
34,3 g 1-Cyan-anthrachinon-2-thioglycolsäure-äthylester (X),
25,7 g 1-Cyan-anthrachinon-2-thioglycolsäure (XI),
22,7 g Anthrachinon-1-carbonsäureamid-2-thioglycolsäure (XII),
20,8 g Anthrachinon-1-carbonsäure-2-thioglycolsäure (XIII),
19,3 g Acetyl-derivat des Anthrachinon-2,1-(β-oxy)-thiophens (XIV),
17,1 g Anthrachinon-2,1-(β-oxy)-thiophen (XV).

Die „Indoxylnatur" der letztgenannten Verbindung geht aus ihren Eigenschaften hervor. Sie lässt sich leicht wieder zum Acetylderivat reacetylieren; auch ein p-Brom-benzoyl-derivat XVI wurde in gelben Nadeln erhalten. Die Methylengruppe ist, wie zu erwarten, leicht bromierbar. Wir haben das Monobromderivat XVII in langen violettblauen Nadeln erhalten. Es zeichnet sich durch besonders gute Krystallisationsfähigkeit aus.

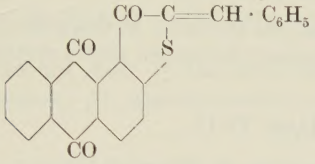


XVI

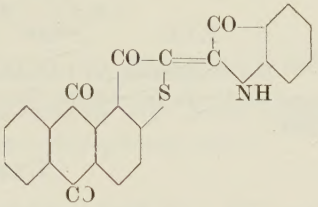


XVII

Weiter lässt sich die Methylengruppe mit Carbonylgruppen kondensieren. Durch Kochen mit Benzaldehyd in Gegenwart von wenig Essigsäure-anhydrid erhält man das Benzal-derivat XVIII in goldbraunen Nädelchen. In ähnlicher Weise konnten durch Kondensation mit ringförmigen Dicarbonylverbindungen oder ihren Derivaten gemischte indigoide Farbstoffe erhalten werden. Die Kondensation mit Isatin-α-anil gelang am besten beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid. Der Anthrachinon-2,1-thiophen-2′-indol-indigo XIX wurde in violettbraunen Kryställchen erhalten.

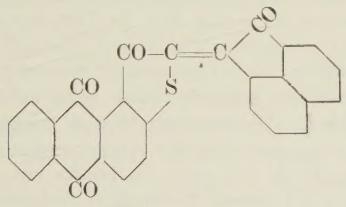


XVIII

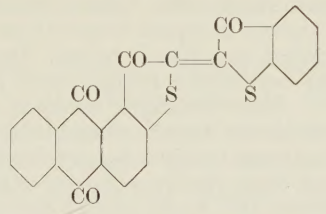


XIX

Analog verlief die Kondensation mit Acenaphtenchinon, die zu dem Anthrachinon-2,1-thiophen-acenaphten-indigo XX führte. Auch mit Thionaphten-chinon wurde eine Kondensation durchgeführt; sie ergab den sehr hoch schmelzenden (Zersp. ca. 360°) Anthrachinon-2,1-thiophen-thionaphten-indigo[1]) der Formel XXI, der in braunvioletten Kryställchen erhalten wird.



XX



XXI

Alle Farbstoffe waren aus Nitrobenzol oder Trichlorbenzol umkrystallisierbar und wurden analysiert; sie zeigen als charakteristische Reaktion die grüne Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure, die den meisten Anthrachinon-thioindigoiden zukommt[2]). Technisch sind unsere Produkte nicht brauchbar, da sie keine genügende Affinität zur Baumwolle haben und keine schönen Nuancen besitzen. Am besten zog das Kondensationsprodukt mit Thionaphten-chinon auf; es färbte Baumwolle braun.

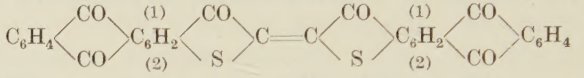
Die Oxydation unseres Anthrachinon-oxy-thiophens XV, die zum Bis-2,1-anthrachinon-thio-indigo XXII führen muss, haben wir in Pyridinlösung mit Persulfaten oder durch Eingiessen in kochende alkalische Kaliumferricyanidlösung ausgeführt. Doch

[1]) Die Kondensationen des Thionaphten-chinons verlaufen bekanntlich in der Regel in α-Stellung, doch ist dies nur in wenigen Fällen exakt bewiesen.

[2]) Vergleiche die Thioindigoide der 2,3-Reihe; D. R. P. 425 352 der *Gesellschaft für Chemische Industrie (B. Mayer* und *J. Würgler)*, Frdl. **15**, 709.

wurde das Produkt noch nicht rein erhalten, da es bisher nicht umkrystallisiert werden konnte. Als relativ bestes Produkt betrachten wir ein Präparat, das aus dem bromierten „Oxythionaphten" XVII durch Kochen in Pyridinlösung mit etwas Piperidin oder Kaliumhydroxyd unter Abspaltung von Bromwasserstoff erhalten wurde. Die Präparate zeigten ihre Zugehörigkeit zur Anthrachinon-thioindigo-Reihe durch die grüne Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure; sie liessen sich mit alkalischem Hydrosulfit zu kirschroten Küpen reduzieren, die Baumwolle schwach grün anfärbten.

Wir haben diese Versuche nicht weiter fortgesetzt, da dieser Indigo, sowie weitere Indigoide dieser Reihe inzwischen von der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel auf anderem Wege dargestellt und in Patenten publiziert worden sind[1]).

XXII 

Der *Gesellschaft für Chemische Industrie* und der Firma *J. R. Geigy A. G.* in Basel sagen wir für die freundliche Überlassung von Ausgangsmaterialien unsern verbindlichsten Dank.

Experimenteller Teil.

1-Amino-2-mercapto-anthrachinon (Formel I).

Das Präparat wurde nach dem D. R. P. 290 084 der Chemischen Fabrik *Griesheim-Elektron*[2]) mit geringfügigen Abänderungen folgendermassen hergestellt:

In einem grossen Porzellanbecher werden 800 g technisches kryst. Natriumsulfid im Paraffinbad geschmolzen. Bei etwa 70° trägt man 40 g 1-Amino-anthrachinon unter gutem Umrühren ziemlich rasch ein. Unter mechanischem Rühren lässt man die Temperatur innerhalb vier Stunden auf 140° steigen und hält sie weitere fünf Stunden auf dieser Höhe. Die Oxydation des Natriumsulfids, welche in der Technik durch Aufsetzen eines absteigenden Kühlers vermieden wird, kann durch Auflegen eines durchbohrten Uhrglases genügend eingeschränkt werden; letzteres wird von Zeit zu Zeit durch Abwischen von Wasser befreit. Die Schmelze wird allmählich dickflüssig; alsdann kann das mechanische Rühren durch zeitweises Umrühren von Hand ersetzt werden.

Nach beendigter Reaktion wird die violettblaue Schmelze noch heiss schnell in eine grosse Porzellanschale ausgegossen und mit 2 l kochendem Wasser ausgelaugt. Man saugt sie durch Baumwollstoff ab, um 5 bis 10 g unverändertes Amino-anthrachinon und etwas Natriumsulfat zu entfernen, und dampft sie auf etwa die Hälfte ein. Beim Stehen über Nacht scheidet sich das Natriumsalz des 1-Amino-2-mercapto-anthrachinons in feinen Nadeln ab, die abgesaugt und auf dem Wasserbad getrocknet eine rötlich-schwarzbraune Farbe zeigen. Die Ausbeute beträgt 36—41 g.

1-Amino-2-(methyl-thio)-anthrachinon (Formel II).

3 g 1-Amino-2-mercapto-anthrachinon werden in 150 cm³ Wasser heiss gelöst. Die Lösung lässt man bis auf etwa 40° abkühlen und setzt 12 cm³ 30-proz. Natronlauge zu. Dann lässt man bei 40° unter fleissigem Umschütteln 9 cm³ Dimethylsulfat langsam zufliessen. Es scheidet sich ein rotes Produkt ab. Nachdem alles Dimethylsulfat zugegeben worden ist, lässt man das Gemisch noch ¾ Stunden auf dem Wasserbad bei etwa 70° stehen, giesst es hierauf in eine Porzellanschale, verdünnt mit etwa der gleichen Menge Wasser und

[1]) D. R. P. 461 503 vom 16. III. 1926 mit Priorität vom 18. III. 1925 *(B. Mayer* und *J. Würgler)*.

[2]) Frdl. **12**, 439 (1916).

lässt nochmals 15 Minuten auf dem Wasserbad stehen. Dann wird die Substanz abgesaugt, mit Wasser und Alkohol ausgewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet. So erhält man eine Rohausbeute von 2,2 g oder 76% der Theorie.

Die Substanz ist in heissem Alkohol, Eisessig, Nitrobenzol und Amylalkohol gut löslich. Am besten krystallisiert sie aus Toluol. Zur Analyse wurden 1,1 g zweimal aus 50 cm³ Toluol umkrystallisiert. Sie krystallisiert in granatroten Nadeln vom Smp. 186°.

3,685 mg Subst. gaben 8,980 mg CO_2 und 1,440 mg H_2O
3,980 mg Subst. gaben 0,1985 cm³ N_2 (21°, 726 mm)
$C_{15}H_{11}O_2NS$ Ber. C 66,86 H 4,09 N 5,21%
Gef. „ 66,46 „ 4,37 „ 5,53%

Der Farbstoff zieht mit orangeroter Farbe auf Acetatseide auf.

Kondensation von 1-Amino-2-mercapto-anthrachinon mit Brom-acetophenon: (1-Amino-anthrachinon-2-thiomethyl)-phenyl-keton (Formel III).

3 g 1-Amino-2-mercapto-anthrachinon werden in 30 cm³ warmem Wasser gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 2 g Brom-acetophenon in 10 cm³ Alkohol versetzt. Man schüttelt die Lösung während der Reaktion in einem *Erlenmeyer*-Kolben gut durch, worauf sich nach kurzer Zeit ein roter Niederschlag ausscheidet. Dieser wird abgesaugt, mit heissem Wasser gut ausgewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet, bis der anfänglich noch vorhandene Geruch nach Brom-acetophenon verschwunden ist. Die Ausbeute beträgt 3,6 g oder 90% der Theorie.

Die Substanz ist gut löslich in heissem Eisessig, Pyridin oder Nitrobenzol, doch werden diese Lösungen in der Hitze blau, da die Substanz hierbei unter Ringschluss in das folgende Präparat übergeht. Es fallen daher blaue Krystalle aus. Ebenso gibt die tiefbraune Lösung in konz. Schwefelsäure beim Fällen mit Wasser das blaue Ringschlussprodukt.

Die Substanz wurde daher zur Analyse wiederholt aus sehr viel Alkohol umkrystallisiert, da diese Lösung sich nicht verändert. 1 g Substanz löst sich mit roter Farbe in etwa 300 cm³ Alkohol. Beim Erkalten krystallisieren feine rote Nadeln. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen geht die Substanz bei ca. 130°, ohne zu schmelzen, unter Blaufärbung in das Ringschlussprodukt über.

4,28 mg Subst. gaben 11,075 mg CO_2 und 1,62 mg H_2O
0,0580 g Subst. gaben 1,95 cm³ N_2 (13°, 740 mm)
$C_{22}H_{15}O_2NS$ Ber. C 70,76 H 4,02 N 3,76%
Gef. „ 70,57 „ 4,24 „ 3,85%

Ringförmiges Ketimid aus (1-Amino-anthrachinon-2-thiomethyl)-phenyl-keton (Formel IV).

Das (1-Amino-anthrachinon-2-thiomethyl)-phenyl-keton (voriges Präparat) erleidet Ringschluss unter Abspaltung von 1 Mol Wasser:

1. beim Erhitzen mit Essigsäure oder Nitrobenzol, 2. beim Lösen in konz. Schwefelsäure und Ausfällen mit Wasser, 3. beim trockenen Erhitzen über 130°.

3 g (1-Amino-anthrachinon-2-thiomethyl-phenyl-keton (Rohprodukt) werden mit 15 cm³ Eisessig in einer Porzellanschale etwa 1½ Stunden auf dem Wasserbad stehen gelassen. Die rote Farbe der Eisessiglösung verändert sich nach blau, und das Reaktionsprodukt fällt allmählich aus. Es wird nach dem Erkalten auf der Nutsche abgesaugt, mit heissem Wasser ausgewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet. So erhält man 2,6 g blaues Rohprodukt.

Zur Analyse wurde es zweimal aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Das blauschwarze krystalline Produkt zeigt den Smp. 262°.

3,860 mg Subst. gaben 10,410 mg CO_2 und 1,395 mg H_2O
4,510 mg Subst. gaben 12,150 mg CO_2 und 1,450 mg H_2O
0,1732 g Subst. gaben 6,6 cm³ N_2 (12,5°, 737 mm)
0,1654 g Subst. gaben 6,3 cm³ N_2 (12°, 737 mm)
0,1512 g Subst. gaben 0,0982 g $BaSO_4$

$C_{22}H_{13}O_2NS$	Ber. C 74,35	H 3,66	N 3,95	S 9,03%
	Gef. „ 73,55; 73,47	„ 4,04; 3,60	„ 4,35; 4,36	„ 8,92%

Das Produkt lässt sich gut verküpen, doch wird der Farbstoff von Hydrosulfit und Natronlauge bald aufgespalten. Acetophenon kann durch seinen charakteristischen Geruch erkannt werden.

1-Amino-anthrachinon-2-thioglycolsäure (Formel VI).

10 g 1-Amino-2-mercapto-anthrachinon (Natriumsalz) werden in 120 cm³ heissem Wasser gelöst. Bei etwa 80° setzt man eine mit ungefähr 4 g Soda neutralisierte Lösung von 12 g Monochloressigsäure in 40 cm³ Wasser unter Umschütteln zu. Die violette Lösungsfarbe verändert sich auf diesen Zusatz hin nach tiefrot. Man lässt 1½ Stunden auf dem Wasserbad stehen und filtriert heiss durch ein Faltenfilter. Durch Aussalzen mit konz. Kochsalzlösung kann das Natriumsalz in einer Ausbeute von 10,5 g, durch Ansäuern die freie Säure gewonnen werden.

Das Natriumsalz ist in heissem Wasser oder in wässrigem Alkohol gut, in reinem Alkohol schwerer löslich. Es wurde zweimal aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert und auf dem Wasserbad getrocknet. Es bildet zinnoberrote Nädelchen. Zur Analyse wurde es bei 130° getrocknet, wobei es etwas dunkler rot wurde.

0,1670 g Subst. gaben 0,1144 g $BaSO_4$
$C_{16}H_{10}O_4NSNa$ Ber. S 9,57 Gef. S 9,41%

Lactam der 1-Amino-anthrachinon-2-thioglycolsäure (Formel VII).

I. Die freie Amino-carbonsäure (voriges Präparat) geht in ihr Lactam über 1. durch Lösen in konz. Schwefelsäure (bei Zimmertemperatur in einer Viertelstunde, in der Wärme sofort) und Eingiessen in Wasser, 2. durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid, 3. durch

Kochen mit Eisessig. Der Ringschluss verläuft also sehr leicht und ist kenntlich an der Veränderung der Farbe von rot nach gelb bzw. orangegelb. Zur präparativen Darstellung des Lactams ist die Verwendung von Essigsäure-anhydrid geeignet.

4 g 1-Amino-anthrachinon-2-thioglycolsäure werden mit 20 cm³ Essigsäure-anhydrid aufgekocht, wobei nur teilweise Lösung eintritt. Nach Erkalten wird die Substanz scharf abgesaugt, mit wenig Eisessig und dann mit Wasser gut ausgewaschen. Die Rohausbeute beträgt 3,5 g. Das gelbe Produkt wird auf dem Wasserbad getrocknet und aus Nitrobenzol umkrystallisiert.

II. Dieselbe Substanz wird aus dem Ester der 1-Amino-anthrachinon-2-thioglycolsäure (folgendes Präparat) erhalten, indem man 4 g Ester in 10 cm³ konz. Schwefelsäure einträgt und fünf Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Die tiefrote Lösung wird auf Eis gegossen und das ausfallende Rohprodukt (3,9 g) wie oben umkrystallisiert.

Zur Analyse wurden 5 g noch zweimal aus je 100 cm³ Nitrobenzol umkrystallisiert; sie ergaben 4,6 g glänzende orangegelbe Blättchen vom Zersetzungspunkt ca. 250°[1]).

(Präp. I) 4,24 mg Subst. gaben 10,100 mg CO_2 und 1,23 mg H_2O
(Präp. II) 3,76 mg Subst. gaben 8,910 mg CO_2 und 1,02 mg H_2O
$C_{16}H_9O_3NS$ Ber. C 65,07 H 3,05
Gef. „ 64,81; 64,63 „ 3,24; 3,04%

Die Substanz ist in heissem Eisessig, Amylalkohol und Nitrobenzol löslich. Sie ist gegen kalte wässrige Natronlauge beständig; beim Kochen mit verdünnter Natronlauge geht sie mit roter Farbe in Lösung, indem offenbar wieder Aufspaltung zum Natriumsalz der Amino-anthrachinon-thioglycolsäure eintritt.

1-Amino-anthrachinon-2-thioglycolsäure-äthylester (Formel VIII).

30 g 1-Amino-2-mercapto-anthrachinon (Natriumsalz) werden in 200 cm³ heisses Wasser eingetragen, worin sie sich teilweise lösen. Man setzt 2 cm³ 10-proz. Natronlauge zu und lässt erkalten. Darauf gibt man innerhalb 10 Minuten unter Schütteln 15 cm³ Bromessigsäure-äthylester tropfenweise hinzu, wobei geringe Selbsterwärmung eintritt und sich allmählich der rote Amino-anthrachinon-thioglycolsäure-ester abscheidet, der nach halbstündigem Stehen abgesaugt und auf dem Wasserbad getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt 28 g oder 75% der Theorie.

Die Substanz ist in heissem 50-proz. Alkohol ziemlich schwer löslich, krystallisiert aber gut aus. Besser löslich ist sie in heissem Amylalkohol, Nitrobenzol und Eisessig. Am schönsten krystallisiert sie aus Amylalkohol.

[1]) Alle Schmelzpunktsangaben sind unkorrigiert.

Für präparative Verwendung ist das Rohprodukt genügend rein. Zur Analyse wurden 3 g dreimal aus je 100 cm³ Amylalkohol umkrystallisiert und in feinen roten Nadeln vom Smp. 116,5° erhalten.

3,870 mg Subst. gaben 8,980 mg CO_2 und 1,390 mg H_2O
0,1706 g Subst. gaben 6 cm³ N_2 (12°, 750 mm)
0,1376 g Subst. gaben 0,0928 g $BaSO_4$

$C_{18}H_{15}O_4NS$	Ber.	C 63,33	H 4,39	N 4,11	S 9,40%
	Gef.	„ 63,28	„ 4,02	„ 4,10	„ 9,26%

1-Amino-anthrachinon-2-thioglycolsäure-methylester
(analog Formel VIII, Methyl statt Äthyl).

Bei der Darstellung des Methylesters wurde die Arbeitsweise ein wenig abgeändert, indem 30 g Amino-mercaptan, 100 cm³ heisses Wasser und nur 8 cm³ Bromessigsäure-methylester verwendet wurden. Rohausbeute 26 g oder 73,4% der Theorie.

Die Substanz zeigt nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Amylalkohol den Smp. 135°. Sie ist auch in 50-proz. oder reinem Alkohol, Toluol und Amylalkohol löslich.

1-Cyan-anthrachinon-2-thioglycolsäure-äthylester (Formel X).

20 g 1-Amino-anthrachinon-2-thioglycolsäure-äthylester werden unter dauerndem Rühren mit der Turbine langsam in 300 cm³ eisgekühlte konz. Schwefelsäure eingetragen. Nach erfolgter Lösung lässt man innert 15—30 Minuten eine fertige Lösung von 6 g Natriumnitrit in 40 cm³ konz. Schwefelsäure, die nicht gekühlt zu werden braucht, zutropfen. Nach einer weiteren Stunde entfernt man die Eiskühlung und rührt bei Zimmertemperatur weiter. Nach total 1½—2 Stunden ist die Diazotierung[1]) beendet. Eine Probe der Lösung soll beim Eingiessen in Eiswasser keinen roten Niederschlag mehr geben. Die schwefelsaure Lösung wird in etwa ½—1 Liter Eiswasser gegossen und möglichst rasch durch ein Filter gesaugt, wodurch eine kleine Menge eines amorphen, gelbbraunen Produktes entfernt wird.

Die gelbe Diazolösung wird mit kalter, gesättigter Kaliumperchloratlösung versetzt, wobei das Diazonium-perchlorat in gelben, gut filtrierbaren Krystallen ausfällt. Man saugt scharf ab und wäscht zur Entfernung der Schwefelsäure mit Perchloratlösung aus. Hierauf wird das Salz mit wenig Wasser angeteigt und in eine Schale mit 70° warmer Kalium-cuprocyanidlösung[2]) eingetragen, die aus 24,5 g Kupfersulfat in 200 cm³ Wasser und 27 g Kaliumcyanid in 100 cm³ Wasser bereitet war. Zur Sicherheit lässt man das Gemisch etwa zwei Stunden auf dem Wasserbad bis zur Beendigung der Reaktion stehen. Der schokoladebraune 1-Cyan-2-thioglycolsäure-äthylester wird noch heiss scharf abgesaugt, mit kochendem Wasser gut nachgespült, dann zur Entfernung von Kupfersalzen mit ver-

[1]) Über die Diazotierung von Amino-anthrachinonen vgl. *L. Gattermann*, A. **393**, 132 (1912).

[2]) Über die *Sandmeyer*-Reaktion in der Anthrachinonreihe vgl. *A. Schaarschmidt*, A. **405**, 95 bzw. 115 (1914).

dünnter Salpetersäure und endlich mit kochendem Wasser gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet. So erhält man 16,4—18,6 g braunes Rohprodukt, d. i über 80% der Theorie.

Die Substanz ist in Toluol oder Amylalkohol schwer, in Eisessig und Nitrobenzol gut löslich. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit tiefbrauner Farbe. Zur Analyse wurde die Substanz dreimal aus Eisessig umkrystallisiert. Braune Krystallnadeln vom Smp. 222°.

4,070 mg Subst. gaben 9,69 mg CO_2 und 1,42 mg H_2O
0,1509 g Subst. gaben 5,25 cm³ N_2 (11°, 744 mm)
0,1898 g Subst. gaben 0,1300 g $BaSO_4$
$C_{19}H_{13}O_4NS$ Ber. C 64,93 H 3,70 N 3,99 S 9,13%
Gef. „ 64,93 „ 3,90 „ 4,07 „ 9,41%

1-Cyan-anthrachinon-2-thioglycolsäure-methylester (Formel analog X).

Die Diazotierung des 1-Amino-anthrachinon-2-thioglycolsäure-methyl-esters sowie die Reaktion nach *Sandmeyer* verliefen analog, gaben aber eine bessere Ausbeute an 1-Cyan-anthrachinon-2-thioglycolsäure-methylester, nämlich 19 g oder 92% der Theorie. Das Produkt gab nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig gelbbraune Blättchen vom Smp. 217°. Die Substanz ist mit roter Farbe in konz. Schwefelsäure löslich.

0,2478 g Subst. gaben 0,1702 g $BaSO_4$
$C_{18}H_{11}O_4NS$ Ber. S 9,51 Gef. S 9,43%

1-Cyan-anthrachinon-2-thioglycolsäure (Formel XI).

30 g 1-Cyan-anthrachinon-2-thioglycolsäure-ester (Äthyl- oder Methylester) werden in einem Rundkolben mit 400 cm³ reiner konz. Salzsäure und 30 cm³ Eisessig während sieben Stunden am Rückflusskühler gekocht, wobei nur eine kleiner Teil in Lösung geht. Nach Erkalten wird abgesaugt und das erhaltene graugrüne Produkt getrockent. Die Ausbeute ist fast quantitativ; man erhält 27 g Rohprodukt vom Smp. 258—260°.

Die Substanz ist in heissem Eisessig, besser in Nitrobenzol löslich. In Natronlauge löst sie sich nicht. Zur Analyse wurden 1,4 g zweimal aus 30 cm³ Nitrobenzol umkrystallisiert. Sie ergaben 0,8 g graubraunes, krystallines Produkt, das mit Alkohol ausgekocht und auf dem Wasserbad getrocknet wurde. Die Substanz beginnt sich, langsam erwärmt, bei 260° zu zersetzen; bei schnellem Erwärmen liegt der Zersetzungspunkt bei etwa 270°. Dabei zeigen Präparate, die aus Methyl- oder Äthylester dargestellt wurden, sowie ihre Mischprobe das gleiche Verhalten.

Die ersten drei Bestimmungen wurden mit einer aus dem Äthylester erhaltenen Säure ausgeführt, die letzte Schwefelbestimmung mit einem aus dem Methylester dargestellten Präparat.

4,34 mg Subst. gaben 10,095 mg CO_2 und 1,215 mg H_2O
0,1402 g Subst. gaben 5,22 cm³ N_2 (11°, 744 mm)
0,1604 g Subst. gaben 0,1114 g $BaSO_4$
0,2232 g Subst. gaben 0,1556 g $BaSO_4$
$C_{17}H_9O_4NS$ Ber. C 63,14 H 2,79 N 4,34 S 9,93%
„ 63,44 „ 3,13 „ 4,33 „ 9,54; 9,58%

Pyridinsalz: 5 g Substanz wurden in 150 cm³ kochendem Pyridin gelöst; das nach dem Erkalten abgesaugte Produkt wurde zweimal aus Amylalkohol-Pyridin (1 : 1) umkrystallisiert. Nach vierstündigem Trocknen auf dem Wasserbad und längerem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure gab es mit Natronlauge Pyridingeruch.

Anthrachinon-1-carbonsäurcamid-2-thioglycolsäure (Formel XII).

23 g 1-Cyan-anthrachinon-2-thioglycolsäure werden in 75-proz. Schwefelsäure (184 cm³ konz. Schwefelsäure plus 112 cm³ Wasser) eingetragen und auf dem Wasserbad erwärmt. Während des Erwärmens, zum erstenmal etwa ¼ Stunde nach Beginn, werden unter Umrühren weitere Portionen konz. Schwefelsäure zugegeben, insgesamt noch 200 cm³. Es ist zweckmässig, ungelöste Anteile von Zeit zu Zeit zu verreiben; nach etwa einer Stunde ist die ganze Substanz mit tiefbrauner Farbe in Lösung gegangen. Nach insgesamt drei bis vier Stunden giesst man in Eiswasser. Es fällt ein schmutziggrünes Produkt aus. Zur besseren Filtration erwärmt man eine halbe Stunde auf dem Wasserbad, filtriert ab, wäscht gründlich mit Wasser nach und trocknet das Produkt auf dem Wasserbad, wobei es mehr gelbbraun wird.

So erhält man 14,1 g Rohsubstanz vom vorläufigen Smp. 250° bis 255° oder 94% der Theorie. Die Substanz ist löslich in verdünnter warmer Natronlauge; in der Kälte löst sie sich besser nach vorherigem Befeuchten mit Alkohol. Durch Zusatz von Säure wird sie wieder ausgefällt; beim Erwärmen des ausgefallenen Rohproduktes neigt dieses aber zur Verharzung. Mit überschüssiger 30-proz. Natronlauge geht es in ein voluminöses, schmutziggrünes Produkt, anscheinend ein Natriumsalz, über. Die Substanz ist schwer löslich in Nitrobenzol. In Pyridin ist sie, namentlich in der Wärme, löslich; beim Erkalten krystallisiert sie als Pyridinsalz wieder gut aus.

Nicht nur zur Analyse, sondern auch zur präparativen Verwendung ist folgende Reinigung unbedingt notwendig: 23 g werden in 250 cm³ Pyridin am Rückflusskühler gekocht, wobei sie nur teilweise in Lösung gehen. Nach dem Erkalten saugt man das Pyridinsalz (15 g) ab und wäscht es mit Alkohol.

Die Pyridinmutterlauge gibt beim Abdestillieren im Vakuum noch einige Gramm Substanz, wird aber besser nicht aufgearbeitet, sondern ein zweites und eventuell drittes Mal für die gleiche Reaktion benützt. Die angegebenen Mengenverhältnisse sind zur Erzielung einer guten Ausbeute günstig; will man das Pyridinsalz ganz rein in gelborangen Krystallen isolieren, so muss man mehr Pyridin (bis zur vollständigen Lösung) verwenden, filtrieren und auskrystallisieren lassen.

Das gelbbraune Pyridinsalz wird mit 5-proz. Salzsäure in einer Schale gut verrieben und 15 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt, wobei es in die gelbgrüne, freie Lösung übergeht. Diese wird scharf abgesaugt, mit wenig Wasser ausgewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet. In dieser Form ist sie zur präparativen Verwendung geeignet.

Zur Analyse wurden 2,5 g aus 120 cm³ Nitrobenzol umkrystallisiert. Man erhielt 1,8 g feine, olivgrüne Nädelchen vom Zersetzungspunkt 276°.

In konz. Schwefelsäure ist das Produkt mit orangeroter Farbe löslich.

4,440 mg Subst. gaben 9,655 mg CO_2 und 1,335 mg H_2O
0,2085 g Subst. gaben 7,8 cm³ N_2 (10°, 739 mm)
0,1512 g Subst. gaben 0,0994 g $BaSO_4$
0,1300 g Subst. gaben 0,0874 g $BaSO_4$

$C_{17}H_{11}O_5NS$ Ber. C 59,81 H 3,23 N 4,11 S 9,40%
Gef. „ 59,31 „ 3 37 „ 4,36 „ 9,03; 9,23%

Anthrachinon-1-carbonsäure-2-thioglycolsäure (Formel XIII).

31,5 g Anthrachinon-1-carbonsäureamid-2-thioglycolsäure werden mit einem Liter 2-proz. Natronlauge etwa 1½ Stunden gekocht, bis kein Geruch nach Ammoniak mehr zu bemerken ist. Die Substanz geht bis auf geringe Verunreinigungen vollständig in Lösung. Die tiefbraune Lösung wird erkalten gelassen oder mit Eiswasser gekühlt und mit Salzsäure beliebiger Konzentration bis zur sauren Reaktion versetzt. Hierbei fällt das neue gelbbraune Produkt in zunächst amorpher Form aus. Damit es gut abgesaugt werden kann, wird die Mischung nochmals aufgekocht und wieder abgekühlt. Das abgesaugte Produkt bildet nach dem Auswaschen und Trocknen auf dem Wasserbad ein gelboranges Pulver. So erhält man 29 g oder 92% der Theorie.

Die rohe Substanz ist in reinem oder wässrigem Alkohol schwer löslich, gut hingegen in heissem Eisessig, Pyridin und Nitrobenzol. Auch von verdünnter Natronlauge wird sie gelöst.

Zur Analyse wurden 3,3 g zweimal aus je 100 cm³ Nitrobenzol umkrystallisiert. Da die reine Substanz in Alkohol löslich ist, wurde sie zweimal mit Chloroform ausgekocht und auf dem Wasserbad getrocknet. Verwachsene, grünstichig gelbe Nädelchen vom Smp. 243—244° (langsam erhitzt). Bei schnellem Erhitzen liegt der Schmelzpunkt bei ca. 250°.

4,44 mg Subst. gaben 9,79 mg CO_2 und 1,265 mg H_2O
0,1468 g Subst. gaben 0,1016 g $BaSO_4$

$C_{17}H_{10}O_6S$ Ber. C 59,64 H 2,92 S 9,38%
Gef. „ 60,14 „ 3,19 „ 9,51%

Das Produkt ist in konz. Schwefelsäure mit ziegelroter Farbe löslich.

Acetylderivat des Anthrachinon-2,1-(β-oxy)-thiophens (Formel XIV).

Die Abspaltung von Wasser und Kohlendioxyd aus dem vorigen Präparat unter Ringschluss und gleichzeitiger Acetylierung wurde im Anschluss an ein für die 2,3-Reihe geltendes Patent[1]) der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel folgendermassen vorgenommen:

[1]) D. R. P. 425 352; Frdl. **15**, 707, Beispiel 2.

42 g Anthrachinon-1-carbonsäure-2-thioglycolsäure (Rohprodukt) werden mit 9 g wasserfreiem Natriumacetat und 150 cm³ Essigsäure-anhydrid 15 Minuten lang am Steigrohr gekocht. Zuerst geht die Substanz mit rotbrauner Farbe in Lösung. Nach beendigter Entwicklung von Kohlendioxyd, das mit Barytwasser nachgewiesen wurde, ändert sich die Lösungsfarbe nach gelbbraun. Die erkaltete Lösung wird mit etwa 150 cm³ Eisessig gut vermischt und in Eiswasser gegossen, wobei ein Niederschlag ausfällt.

Das Gemisch wird eine halbe Stunde auf dem Wasserbad stehen gelassen, der Niederschlag abgesaugt, mit warmem Wasser gut ausgewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet. So erhält man 39 g grünstichig gelbe bis hellbraune[1]) Substanz oder 94% der Theorie.

Die Substanz ist leicht löslich in heissem Nitrobenzol oder Pyridin, aber auch in kaltem Chloroform. Etwas schwerer löslich ist sie in Amylalkohol, Toluol und Eisessig. In konz. Schwefelsäure zeigt sie eine braunrote Lösungsfarbe.

Zur Analyse wurden 5 g zweimal aus 135 bzw. 120 cm³ Amylalkohol umkrystallisiert. Die reine Substanz bildet dann hellbraune Nadeln und zeigt den Smp. 154°.

4,35 mg Subst. gaben 10,715 mg CO_2 und 1,38 mg H_2O
0,1746 g Subst. gaben 0,1290 g $BaSO_4$

$C_{18}H_{10}O_4S$ Ber. C 67,07 H 3,11 S 9,96%
Gef. „ 67,18 „ 3,55 „ 10,15%

Anthrachinon-2,1-(β-oxy)-thiophen (Formel XV).

30 g Acetylderivat (voriges Präparat) werden mit 150 cm³ 5-proz. Natronlauge eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht. Schon nach kurzem Kochen geht die braungelbe Substanz in das rotviolette freie „Indoxyl" über. Die Natronlauge färbt sich, wohl infolge teilweiser Lösung des „Indoxyls", dunkelrot. (Aus der alkalischen Lösung lässt sich mit Säure nur sehr wenig unreine Substanz fällen; die Hauptmenge bleibt ungelöst.) Nach dem Erkalten wird das gebildete Anthrachinon-2,1-(β-oxy)-thiophen abgesaugt und mit wenig Wasser und stark verdünnter Salzsäure ausgewaschen. Nach dem Trocknen auf dem Wasserbad erhält man 26,5 g violettschwarzes Rohprodukt.

Die Substanz ist in Eisessig nur sehr schwer, in heissem Pyridin oder Nitrobenzol besser löslich. Zur Analyse wurden 4,8 g mit 150 cm³ Nitrobenzol, die zur Lösung nicht ganz ausreichten, gekocht. Aus dem Filtrat erhielt man 2,8 g Substanz, die nochmals aus 120 cm³ Nitrobenzol umkrystallisiert wurden. In reiner Form bildet das Anthrachinon-2,1-(β-oxy)-thiophen violettschwarze Krystalle vom Smp. 230—240° unter Zersetzung.

[1]) Das Produkt wird in der helleren Form erhalten, wenn man, wie im theoretischen Teil empfohlen, die früheren Präparate in Form des Methylesters dargestellt hat.

In konz. Schwefelsäure ist es mit gelbbrauner Farbe löslich. Die Kohlenstoffwerte der schwer verbrennbaren Substanz wurden etwas zu niedrig gefunden.

4,50 mg Subst. gaben 11,185 mg CO_2 und 1,32 mg H_2O
4,315 mg Subst. gaben 10,7 mg CO_2 und 1,24 mg H_2O
0,1630 g Subst. gaben 0,1300 g $BaSO_4$
0,1588 g Subst. gaben 0,1334 g $BaSO_4$

$C_{16}H_8O_3S$ Ber. C 68,55 H 2,86 S 11,45%
Gef. „ 67,79; 67,63 „ 3,28; 3,22 „ 11,54; 10,95%

Das Anthrachinon-2,1-(β-oxy)-thiophen lässt sich mit Hydrosulfit und Natronlauge bei 60—80° orange verküpen.

Durch kurzes Kochen mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat geht es wieder in das vorher beschriebene Acetylderivat über.

p-Brombenzoyl-derivat des Anthrachinon-2,1-(β-oxy)-thiophens (Formel XVI).

4 g Anthrachinon-2,1-(β-oxy)-thiophen wurden in 40 cm³ kochendem reinem Pyridin beinahe vollständig gelöst. Nach Erkalten auf etwa 60° gab man unter Umschütteln 4 g p-Brombenzoylchlorid zu. Nach kurzer Zeit ging die violette Farbe der Pyridinlösung in gelbbraun über. Danach wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbad auf etwa 80° erwärmt und nach Kühlen in Eiswasser das gelbbraune, krystalline Gemisch von p-Brombenzoesäure und dem Reaktionsprodukt abgesaugt. Die Brombenzoesäure wurde mit heissem Wasser und verdünntem Ammoniak möglichst weggelöst und der ungelöste Rückstand auf dem Wasserbad getrocknet. So erhielt man 9,3 g gelbes Rohprodukt, das immer noch wesentliche Mengen Brombenzoesäure enthielt.

Durch Auskochen mit Alkohol, Umkrystallisieren aus Eisessig und Wiederholung beider Operationen wurde ein Produkt erhalten, das zur Sicherheit nochmals mit konz. Ammoniak behandelt und ein drittes Mal aus Eisessig umkrystallisiert wurde.

So wurde das p-Brombenzoylderivat in feinen gelben Nadeln vom Smp. 228° erhalten.

0,1464 g Subst. gaben 0,0730 g $BaSO_4$
0,1590 g Subst. gaben 0,0658 g AgBr

$C_{23}H_{11}O_4SBr$ Ber. Br 17,26 S 6,93%
Gef. „ 17,61 „ 6,85%

Anthrachinon-2,1-(α-brom-β-oxy)-thiophen[1]) (Formel XVII).

4 g Anthrachinon-2,1-(β-oxy)-thiophen werden in 160 cm³ kochendem Nitrobenzol vollständig gelöst. Die violette Lösung wird langsam auf Zimmertemperatur abgekühlt. Hierauf lässt man unter Umschütteln 20—25 Tropfen Brom zutropfen. Das Mono-

[1]) Vgl. analoge Reaktion beim gewöhnlichen Oxythionaphten, *A. Bezdrik, P. Friedländer* und *P. Koeniger*, B. **41**, 233 (1908).

brom-derivat fällt dabei grösstenteils in Nadeln aus. Es wird scharf abgesaugt, mit wenig warmem Alkohol ausgewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet. Die Ausbeute an violettblauem Rohprodukt beträgt 4 g.

Zur Analyse wurde die Substanz zuerst aus Nitrobenzol und nachher aus Eisessig umkrystallisiert. Aus Eisessig krystallisiert das Monobrom-derivat in langen violettblauen Nadeln, die von 220° an unter Zersetzung schmelzen.

Die Substanz ist in Eisessig, Chloroform und Nitrobenzol löslich.

0,1574 g Subst. gaben 0,0814 g AgBr
0,1476 g Subst. gaben 0,0754 g AgBr
$C_{16}H_7O_3SBr$ Ber. Br 22,26 Gef. 22,01; 21,74%

Benzal-derivat[1]) *des Anthrachinon-2,1-(β-oxy)-thiophens* (Formel XVIII).

2 g Anthrachinon-2,1-(β-oxy)-thiophen, 6 cm³ Benzaldehyd und 6 Tropfen Essigsäure-anhydrid werden in einem Kölbchen vier Stunden lang im Ölbad am Steigrohr auf 130° erwärmt. Das Reaktionsprodukt scheidet sich als harte, krystalline, braunschwarze Masse ab, so dass der Gefässinhalt zum Schluss fast völlig erstarrt. Nach dem Erkalten wird die Substanz mit 70 cm³ Alkohol versetzt und auf dem Wasserbad 10 Minuten erwärmt, wobei Benzoesäure in Lösung geht. Das feinkrystalline Produkt wird abgesaugt und nochmals mit 100 cm³ Alkohol auf dem Wasserbad digeriert. Das abgesaugte Produkt wird endlich mit verdünntem Ammoniak und Wasser ausgewaschen. Auf dem Wasserbad getrocknet, bildet es ein feinkrystallines braunes Pulver. Die Ausbeute beträgt 2 g.

Die Substanz ist in warmem Eisessig, Amylalkohol und Toluol schwer, in Pyridin und Nitrobenzol gut löslich. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit orangeroter Farbe.

Zur Analyse wurde die Substanz dreimal aus kochendem Nitrobenzol umkrystallisiert. Sie bestand aus goldbraunen Kryställchen vom Smp. 257—261°.

0,1596 g Subst. gaben 0,0996 g $BaSO_4$
4,395 mg Subst. gaben 11,960 mg CO_2 und 1,440 mg H_2O
$C_{23}H_{12}O_3S$ Ber. C 74,99 H 3,26 S 8,71%
Gef. „ 74,22 „ 3.67 „ 8,57%

Indigoider Küpenfarbstoff aus Anthrachinon-2,1-(β-oxy)-thiophen[2]) *und Isatin-α-anil (Anthrachinon-2,1-thiophen-2'-indol-indigo)* (Formel XIX).

2 g Anthrachinon-2,1-(β-oxy)-thiophen werden mit 2 g Isatin-α-anil und 7 cm³ Essigsäure-anhydrid in einem Kölbchen während acht

[1]) Vergleiche hierzu auch die Angaben von *P. Friedländer* über das Benzal-derivat des gewöhnlichen Oxythionaphtens, M. **30**, 347—349 (1909).

[2]) Über die analoge Kondensation in der 2.3-Reihe vgl. *Gesellschaft für Chemische Industrie*, Basel, D. R. P. 425 352 (1926), Beispiel 5. Frdl. **15**, 709.

Stunden im Ölbad am Steigrohr auf 130° erwärmt. Das Gemisch lässt man erkalten und saugt den schwarzen Rückstand scharf ab. Er wird zweimal mit Alkohol auf dem Wasserbad digeriert und alsdann auf dem Wasserbad getrocknet. Rohausbeute 1,5 g oder 51% der Theorie.

Die Substanz ist in heissem Eisessig schwer, in Pyridin und Nitrobenzol besser löslich. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit grüner[1]) Farbe. Das Produkt lässt sich verküpen, zieht jedoch auf Baumwolle nur sehr schwach mit schmutzig violetter Farbe auf. Die Küpe ist rot.

Zur Analyse wurden 2,1 g zweimal aus 75 cm³ bzw. 45 cm³ Nitrobenzol umkrystallisiert; man erhielt 0,9 g reines, krystallines, violettbraunes Produkt, das von 290° an unter Zersetzung schmilzt.

4,095 mg Subst. gaben 10,500 mg CO_2 und 1,14 mg H_2O
0,1842 g Subst. gaben 5,2 cm³ N_2 (14°, 737 mm)
0,1488 g Subst. gaben 0,0794 g $BaSO_4$

$C_{24}H_{11}O_4NS$	Ber.	C 70,40	H 2,69	N 3,43	S 7,84%
	Gef.	„ 69,93	„ 3,11	„ 3,20	„ 7,33%

Indigoider Küpenfarbstoff aus Anthrachinon-2,1-(β-oxy)-thiophen und Acenaphtenchinon (Anthrachinon-2,1-thiophen-acenaphten-indigo)
(Formel XX).

2 g Anthrachinon-2,1-(β-oxy)-thiophen, 1,8 g Acenaphtenchinon, 20 cm³ Nitrobenzol und 2 cm³ Essigsäure-anhydrid werden in einem Kölbchen etwa 2½ Stunden lang im Ölbad am Steigrohr auf 130° erwärmt. Die Substanzen lösen sich in dieser Menge Nitrobenzol nur unvollständig. Die Farbe der Lösung ist orangerot. Beim Erkalten fällt ein krystallines Produkt aus, das auf der Nutsche scharf abgesaugt und zuerst mit Alkohol und dann mit Wasser auf dem Wasserbad digeriert wird. Die Rohausbeute an rotbrauner Substanz beträgt 1,4 g.

Das Produkt ist in heissem Nitrobenzol und Pyridin löslich. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit grüner Farbe. Es lässt sich mit Natriumhydrosulfit und Natronlauge verküpen, zieht jedoch nur minimal auf Baumwolle auf. Die Küpe ist dunkelrot.

Zur Analyse wurde die Substanz zweimal aus Nitrobenzol umkrystallisiert. So erhält man das Produkt als violettstichig braunes Pulver. Es schmilzt von 320° an unter Zersetzung.

4,185 mg Subst. gaben 11,490 mg CO_2 und 1,22 mg H_2O
0,1570 g Subst. gaben 0,0822 g $BaSO_4$

$C_{28}H_{12}O_4S$	Ber.	C 75,67	H 2,70	S 7,22%
	Gef.	„ 74,88	„ 3,26	„ 7,18%

Indigoider Küpenfarbstoff aus Anthrachinon-2,1-(β-oxy)-thiophen und Thionaphten-chinon (Anthrachinon-2,1-thiophen-thionaphten-indigo)
(Formel XXI).

2 g Anthrachinon-2,1-(β-oxy)-thiophen, 1,5 g Thionaphten-chinon, 2 cm³ Essigsäure-anhydrid und 20 cm³ Nitrobenzol werden

[1]) Die grüne Lösungsfarbe in Schwefelsäure scheint für viele Thioindigoide der Anthrachinonreihe charakteristisch zu sein, auch in der 2,3-Reihe; vgl. D. R. P. 425352 (1926), Frdl. **15**, 709.

in einem Kölbchen mit Steigrohr während drei Stunden im Ölbad auf 130—140° erwärmt. Das Gemisch lässt man erkalten und saugt das ausgeschiedene Produkt ab, digeriert es zweimal mit Alkohol auf dem Wasserbad und trocknet es im Trockenschrank bei etwa 130°. Die Rohausbeute an rotbrauner Substanz betrug 1 g.

Die Substanz ist mit grüner Farbe in konz. Schwefelsäure löslich. In heissem Nitrobenzol und Pyridin löst sie sich gut, doch fällt sie beim Erkalten in amorpher Form aus. Zur Analyse wurde die Substanz aus Trichlorbenzol umkrystallisiert. Das braunviolette Produkt beginnt bei 360° sich zu zersetzen.

0,1580 Subst. gaben 0,1642 g $BaSO_4$

$C_{24}H_{10}O_4S_2$ Ber. S 15,02 Gef. 14,27%

Die Küpe ist braunrot; Baumwolle wird schwach braun gefärbt.

Versuche zur Darstellung von Bis-(anthrachinon-2,1-thiophen)-indigo (Formel XXII).

a) Durch Oxydation des entsprechenden „Oxythiophens“[1]).

1. 0,5 g Anthrachinon-2,1-(β-oxy)-thiophen wurden in 15 cm³ Pyridin gelöst und 3 cm³ 5-proz. Natronlauge zugegeben, wobei nur teilweise Mischung eintrat. Bei etwa 100° fügte man tropfenweise und unter Umschütteln eine Lösung von 1,5 g Kalium- oder Ammoniumpersulfat in ca. 10 cm³ Wasser zu. Dabei trat eine intensive Sauerstoffentwicklung auf, und nach und nach fiel ein amorphes, rotbraunes Produkt aus. Das Gemisch wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbad stehen gelassen, dann filtriert und mit Wasser und stark verdünnter Salzsäure gut ausgewaschen. Das braunrote, gut getrocknete Produkt zeigte einen Smp. über 300°.

Es war praktisch unlöslich in Pyridin, Trichlorbenzol, Nitrobenzol oder Chinolin; das Nitrobenzol färbte sich etwas an, doch konnte keine nennenswerte Menge Substanz daraus erhalten werden. Auch Phtalsäure-anhydrid oder Phenol waren nicht brauchbar. Zur Entfernung von eventuell unverändertem Anthrachinon-2,1-(β-oxy)-thiophen als Acetyl-derivat wurde das Rohprodukt nochmals mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat erhitzt. Krystallin wurde der Indigo nach dieser Methode nicht erhalten. In konz. Schwefelsäure ist das Rohprodukt mit grüner Farbe löslich. Die Küpe war kirschrot, die Küpenhaut grün. Einzelne Produkte färbten Baumwolle grün.

2. 2 g Anthrachinon-2,1-(β-oxy)-thiophen wurden in 50 cm³ Pyridin gelöst. Die heisse Lösung goss man in eine kochende Lösung von 15 g Kaliumferricyanid in 25 cm³ Wasser und 10 cm³ 30-proz. Natronlauge. Dabei kochte die Lösung ziemlich heftig auf und ein rotbraunes Produkt schied sich allmählich ab. Nachdem die Reaktion nachgelassen hatte, liess man das Gemisch unter öfterem Umschütteln noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad stehen. Nach dem Erkalten saugte man das schwer filtrierbare amorphe Produkt langsam ab und digerierte es mit Alkohol auf dem Wasserbad. Es wurde durch ein Stoffilter oder ein gehärtetes Papierfilter abgesaugt. Auf dem Wasserbad getrocknet bildete es ein dunkelbraunrotes Pulver, das sich mit grüner Farbe in konz. Schwefelsäure löste. Auch dieses Produkt zeigte die gleiche Schwerlöslichkeit und konnte ebenfalls nicht umkrystallisiert werden.

b) Durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus Anthrachinon-2,1-(α-brom-β-oxy)-thiophen.

[1]) Vgl. hierzu das D. R. P. 461 503 der *Gesellschaft für Chemische Industrie.*

1. 0,9 g Anthrachinon-2,1-(α-brom-β-oxy)-thiophen wurden in 50 cm³ kochendem Eisessig gelöst. Der heissen Lösung setzte man 0,5 g Silberacetat zu und kochte 1½ Stunden am Rückflusskühler. Ein schwach rotbraun gefärbtes Produkt fiel aus. Nach dem Erkalten wurde das Produkt abgesaugt, zweimal mit Ammoniak auf dem Wasserbad digeriert, wiederum abgesaugt und auf dem Wasserbad getrocknet. Die Rohausbeute betrug 1 g schwarze Substanz. Um eventuell noch vorhandenes Ausgangsprodukt zu entfernen, wurde die Substanz mit Eisessig ausgekocht. Sie bildete getrocknet ein schwarzes Pulver. Es löste sich mit olivgrüner Farbe in konz. Schwefelsäure. Die Küpe war rot und zog nur sehr schwach auf Baumwolle auf. Beim Verküpen blieb ein silberglänzender Rückstand zurück, der in Salpetersäure löslich war. Versetzte man die salpetersaure Lösung mit Salzsäure, so fiel Silberchlorid in käsigen Flocken aus.

2. Beim Kochen von Anthrachinon-2,1-(α-brom-β-oxy)-thiophen mit Piperidin erhält man ebenfalls unter Bromwasserstoffabspaltung ein Produkt, das sich mit grüner Farbe in konz. Schwefelsäure löst. Doch konnte dieses Produkt nicht in reinerer Form als die vorherigen Präparate gewonnen werden.

3. 2 g Anthrachinon-2,1-(α-brom-β-oxy)-thiophen werden in 30 cm³ kochendem Pyridin gelöst. Der kochenden Lösung gibt man 4 cm³ Piperidin zu, und kocht am Rückflusskühler eine Stunde. Nach 2 –5 Minuten verfärbt sich die kirschrote Lösung zunächst schmutzigbraun, dann wird sie gelbbraun, um schliesslich in eine dunkel olivgrüne Farbe überzugehen. Zugleich fällt ein dunkles Produkt in sehr feiner Form aus. Nach dem Erkalten wird das ausgefallene Produkt abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen. (Säuert man die Pyridinlösung mit Salpetersäure an und filtriert und versetzt dieselbe mit Silbernitrat, so fällt reichlich Silberbromid aus.) Nach dem Trocknen im Trockenschrank auf ca. 130° bildet der Farbstoff ein braungraues, nicht krystallines Produkt. Nach Lösen in heissem Diphenylamin, Erkalten und Wegwaschen des Diphenylamins mit kochendem Alkohol erhielt man ein Produkt, das unter dem Mikroskop kleine Nädelchen erkennen liess. Bei 440° ist die Substanz noch nicht geschmolzen, doch ist oberhalb 400° eine schwache Zersetzung zu beobachten. Die Substanz ist mit grüner Farbe in konz. Schwefelsäure löslich.

Eine Probe des (nicht umkrystallisierten) Produktes enthielt 9,5% Schwefel (berechnet 11,5%); qualitativ liess sich in der Substanz nur eine Spur Halogen nachweisen.

Derivate des Anthrachinon-2,1-thiazols und andere Produkte aus 1-Amino-2-mercapto-anthrachinon und Halogenverbindungen.

Das Dehydro-thiotoluidin (I) und das Primulin sowie die aus ihnen dargestellten Azofarbstoffe haben eine gewisse technische Bedeutung dadurch erlangt, dass hier relativ einfach gebaute Molekeln die Eigenschaften brauchbarer Baumwollfarbstoffe zeigen[1]). Es

[1]) Vgl. die Studie von *P. Ruggli* und *S. Pestalozzi*, Helv. **9**, 364 (1926).

scheint ganz allgemein, dass Schwefel als Bestandteil einer Farbstoffmolekel einen günstigen Einfluss ausübt[1]). Wir haben daher einige Thiazolderivate der Anthrachinon-reihe dargestellt.

Über Anthrachinon-thiazole liegen zahlreiche Angaben vor; die Synthesen lassen sich im wesentlichen in vier Kategorien ordnen:

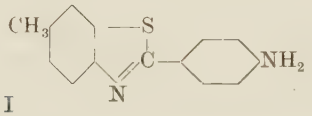
1. Überführung von Amino-anthrachinonen in ihre Benzal- oder Benzyl-Verbindungen bzw. Reaktion mit Benzyl-, Benzal- oder Benzotrichlorid und nachherige Schwefelung. Auch können Aroyl-amino-anthrachinone in Form ihrer Imidchloride geschwefelt werden.

2. Aus o-rhodanierten Aminen durch Umlagerung oder Einwirkung von Schwefelkohlenstoff, eventuell auch aus den Umsetzungsprodukten von Aminen mit Chlorschwefel.

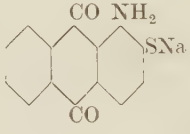
3. Umsetzung von o-Chlor-amino-anthrachinonen mit thiolsauren Salzen oder Reaktion ihrer Acetylierungsprodukte mit Schwefel.

4. Behandlung von o-Amino-mercaptanen der Anthrachinonreihe mit Aldehyden, Ketonen und Carbonsäuren bzw. ihren Chloriden, Estern oder Amiden.

Wir hielten uns an die letzte dieser Methoden und verwendeten als Ausgangsmaterial das schon in der vorangehenden Mitteilung benutzte 1-Amino-2-mercapto-anthrachinon (II).



I



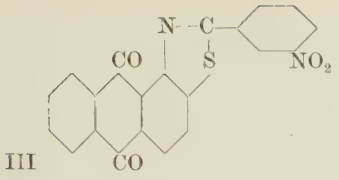
II

Durch Einwirkung von m-Nitro-benzoylchlorid in Nitrobenzol bei 170° erhielten wir unter Abspaltung von Natriumchlorid und Wasser unter Ringschluss das m-Nitro-phenyl-Derivat (III) des Anthrachinon-thiazols in grünlichen Kryställchen. (Durch nachfolgende Nitrierung in konz. schwefelsaurer Lösung wurde ein Dinitroprodukt dargestellt, dessen zweite Nitrogruppe jedenfalls im Anthrachinonkern steht, doch wurde die Substanz vorläufig nicht weiter untersucht.)

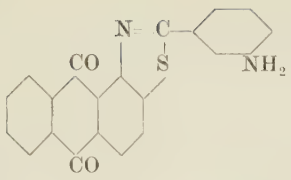
Die Nitrophenylverbindung (III) ging bei der Reduktion mit Natriumsulfid oder alkalischem Hydrosulfit in das rote m-Amino-phenyl-anthrachinon-2,1-thiazol der Formel IV über, in welchem nun das gesuchte Analogon[2]) des Dehydro-thiotoluidins vorliegt.

[1]) Vgl. u. a. den Vortrag von *A. v. Weinberg*, B. **63**, [A] 117 (1930). Diese Publikation bestätigt auch unsere Vermutung, dass die Kombination von Anthrachinon und Thiazol in geeigneten Fällen interessante Produkte ergibt; vgl. namentlich loc. cit. S. 119.

[2]) Hier steht allerdings die Aminogruppe in m-Stellung zum μ-Kohlenstoffatom, während sie im Dehydro-thiotoluidin in p-Stellung steht; eine strenge Analogie würde die Verwendung von p-Nitrobenzoylchlorid erfordern. Die Stellung der Aminogruppe kann in der Tat die Eigenschaften sehr wesentlich beeinflussen; vgl. hierüber eine Arbeit von *H. Hauser*, Helv. **11**, 198 (1928), in der auch die frühere Literatur hierüber zitiert ist.

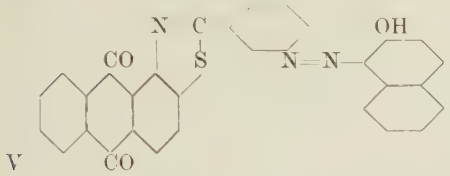


III

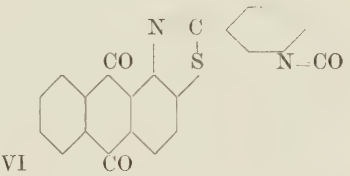


IV

Dieses Amin wurde diazotiert und mit β-Naphtol, *Schäffer*-Säure (2-Naphtol-6-sulfosäure) und ε-Säure (1-Naphtol-3,8-disulfosäure) gekuppelt. Es entstanden rote Azofarbstoffe des Typus V (mit β-Naphtol formuliert).

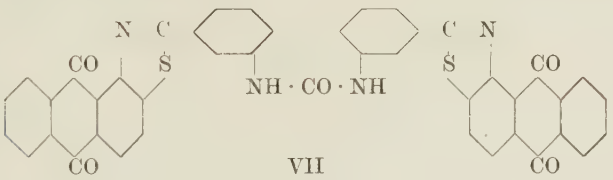


V

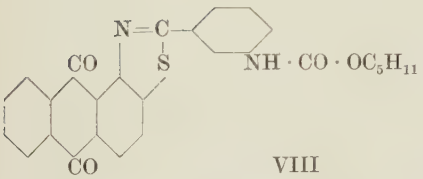


VI

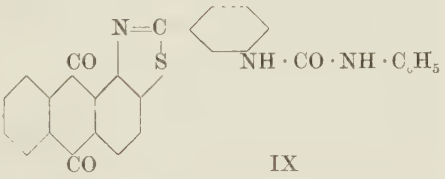
Das Amino-phenyl-derivat (IV) lässt sich leicht in ein hellgelbes Acetylderivat überführen. Mit Phosgen in heissem Toluol entsteht ein Isocyansäure-ester VI, der durch verschiedene Reaktionen näher charakterisiert wurde. Beim Erwärmen mit dem entsprechenden Amin (IV) bildet er den symmetrischen Harnstoff VII, mit Amylalkohol das Amyl-urethan VIII und mit Anilin einen unsymmetrischen Harnstoff IX.



VII

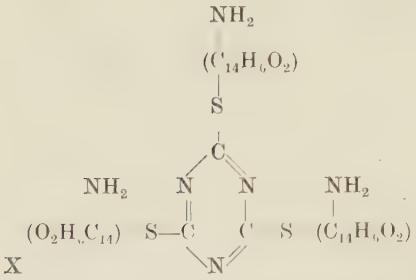


VIII

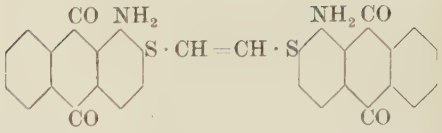


IX

Anschliessend an die Umsetzung des 1-Amino-2-mercaptoanthrachinons mit Carbonsäure-chloriden haben wir auch eine Umsetzung mit Cyanurchlorid als Typus eines mehrwertigen carbonylfreien Säurechlorids ausgeführt. In diesem Falle reagierte nur die Mercaptangruppe, und es entstand das rote Cyanur-derivat der Formel X.

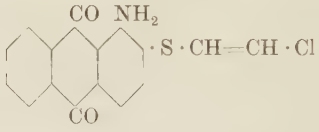


X



XI

Auch mit Dichloräthylen lässt sich das Amino-mercaptan (II) in Gegenwart von Alkali leicht umsetzen. Verwendet man hierbei wenig Dichloräthylen, so erhält man unter beiderseitiger Kondensation das chlorfreie Äthylenderivat XI in roten Nadeln. Die Aminogruppen lassen sich in dieser Substanz nicht mehr diazotieren. Verwendet man einen grossen Überschuss an Dichloräthylen, so entsteht daneben unter einseitiger Kondensation der β-Chlor-vinyl-äther XII des Amino-mercapto-anthrachinons. Die letztgenannten drei Produkte lassen sich verküpen, sind aber als Baumwollfarbstoffe nicht brauchbar.



XII

Der *Gesellschaft für Chemische Industrie* und der Firma *J. R. Geigy A. G.* in Basel sagen wir für die freundliche Überlassung von Ausgangsmaterial unsern besten Dank.

Experimenteller Teil.

(m-Nitro-phenyl)-anthrachinon-2,1-thiazol (Formel III).

In einem Dreihalskolben werden in 300 g Nitrobenzol bei Zimmertemperatur 20 g 1-Amino-2-mercapto-anthrachinon eingetragen. Das Gemisch wird unter mechanischem Rühren auf 170—175° Ölbadtemperatur erwärmt. Bei dieser Temperatur lässt man 50 g m-Nitrobenzoylchlorid zutropfen. Man beobachtet eine Chlorwasserstoffentwicklung und öfters auch die hellgrünen Krystalle des Reaktionsproduktes, die sich am Rande des Kolbens abscheiden. Nachdem alles m-Nitro-benzoylchlorid zugegeben worden ist, rührt man bei der genannten Temperatur noch eine Stunde weiter. Nach dem Erkalten saugt man das auskrystallisierte gelbgrüne Kondensationsprodukt scharf ab, wäscht es mit kochendem Wasser gut aus und kocht es mit Alkohol aus. Nach dem Trocknen auf dem Wasserbad erhält man 18,5 g hellgrüne Substanz oder 67,3% der Theorie.

Die Substanz ist in Anilin, Nitrobenzol oder Pyridin löslich. Zur Analyse wurde das Produkt zweimal aus Nitrobenzol umkrystalli-

siert. Nach dem Auskochen mit Alkohol und Trocknen auf dem Wasserbad besteht die Substanz aus kleinen grünlichen Krystallnadeln vom Smp. 318—320°.

3,940 mg Subst. gaben 9,455 mg CO_2 und 0,975 mg H_2O
0,3886 g Subst. gaben 24,4 cm³ N_2 (15°, 739,5 mm)
$C_{21}H_{10}O_4N_2S$ Ber. C 65,26 H 2,59 N 7,25%
Gef. „ 65,45 „ 2,77 „ 7,11%

Dinitro-anthrachinon-2,1-thiazol.

3 g des vorher beschriebenen Produktes werden fein gepulvert in 20 cm³ angewärmte konz. Schwefelsäure eingetragen. Nachdem die dunkelbraune Lösung auf Zimmertemperatur erkaltet ist, gibt man in 3—5 Minuten eine Nitriersäure aus 10 cm³ reiner rauchender Salpetersäure (d — 1,52) und 5 cm³ reiner konz. Schwefelsäure zu, wobei die Farbe rot wird. Ist alle Nitriersäure zugegeben, so wird die Lösung eine Stunde auf dem Wasserbad bei 60—70° stehen gelassen, nach Erkalten auf Eis gegossen und der orangegelbe Niederschlag abfiltriert. Er wird mit heissem Wasser neutral gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet. Das Produkt ist ein helloranger Körper. Nach dem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol bildet er grünstichig gelbe Nadeln vom Zersetzungspunkt 350—355°.

0,1874 g Subst. gaben 15,9 cm³ N_2 (10°, 746 mm)
0,1890 g Subst. gaben 16,2 cm³ N_2 (14°, 740,5 mm)
$C_{21}H_9O_6N_3S$ Ber. N 9,75 Gef. N 9,93; 9,72%

(m-Amino-phenyl)-anthrachinon-2,1-thiazol (Formel IV).

a) Reduktion der Nitroverbindung mit Natriumsulfid. 2 g (m-Nitro-phenyl)-anthrachinon-2,1-thiazol werden mit 30 g Natriumsulfid in der Reibschale gut verrieben und hierauf mit 200 cm³ heissem Wasser in einen Rundkolben gespült. Man setzt noch 10 cm³ 30-proz. Natronlauge zu und kocht 9 Stunden am Rückflusskühler. Das Wasser färbt sich nach kurzer Zeit rot; die Farbe wird mit der Zeit bedeutend intensiver. Nach dem Erkalten saugt man den Niederschlag ab, wäscht mit heissem Wasser aus und trocknet das rote Produkt auf dem Wasserbad. Die Rohausbeute beträgt 2 g. Das Produkt wird mit 200 cm³ Toluol ausgekocht. Aus der Lösung krystallisieren 1,3 g feine rote Nadeln vom Smp. 241°. Der Rückstand kann weiteren Reduktionsversuchen beigegeben werden.

b) Reduktion mit Hydrosulfit und Natronlauge. 3 g (m-Nitro-phenyl)-anthrachinon-2,1-thiazol werden in einer Reibschale mit wenig Alkohol gut verrieben. Das Gemisch wird hierauf mit etwa 300 cm³ Wasser in einen Erlenmeyerkolben gespült und noch 10 cm³ 30-proz. Natronlauge zugegeben. 20 g Hydrosulfit werden nun in Portionen von 2 g langsam eingetragen. Nachdem innerhalb 10 Minuten 8 g Hydrosulfit zugegeben worden sind, beginnt die Reduktion der Suspension unter Rotfärbung, die auf dem Wasserbad bei etwa 70° fortgesetzt wird. Wenn sich in der klaren Lösung ein roter Niederschlag auszuscheiden beginnt, was gewöhnlich nach

Zugabe von 12 g Hydrosulfit der Fall ist, gibt man noch weitere 10 cm³ 30-proz. Natronlauge zu. Innerhalb ¾ Stunden ist alles Hydrosulfit gelöst. Die Küpe wird noch ½ Stunde auf dem Wasserbad bei etwa 70° stehen gelassen, während sich das Reduktionsprodukt in feinen Krystallen abzuscheiden beginnt. Die ganze Lösung wird dann in eine Porzellanschale gegossen und über Nacht stehen gelassen. Das auskrystallisierte Produkt wird abgesaugt, mit wenig Wasser ausgewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet. Die Rohausbeute beträgt 2,9 g, doch scheint das Präparat noch Nebenprodukte zu enthalten.

Zur Analyse wurde die Substanz dreimal aus Toluol umkrystallisiert. Sie bildet nach dem Trocknen auf dem Wasserbad rotbraune Krystallnadeln vom Smp. 241°.

4,225 mg Subst. gaben 10,955 mg CO_2 und 1,410 mg H_2O
0,1272 g Subst. gaben 8,85 cm³ N_2 (15°, 728 mm)
0,1856 g Subst. gaben 0,1234 g $BaSO_4$

$C_{21}H_{12}O_2N_2S$ Ber. C 70,75 H 3,37 N 7,85 S 9,01%
Gef. „ 70,71 „ 3,73 „ 7,76 „ 9,13%

Gelegentlich haben wir die Substanz auch mit einer Molekel Krystall-Toluol erhalten, das bei 100° abgegeben wurde.

Gewichtsverlust Ber. 20,53 Gef. 20,32%

Diazotierung und Kupplung von (m-Amino-phenyl)-anthrachinon-2,1-thiazol (Typus Formel V).

1 g reines (m-Amino-phenyl)-anthrachinon-2,1-thiazol wird in etwa 12 cm³ konz. Schwefelsäure gelöst. Bei Zimmertemperatur lässt man 3 cm³ Nitrosyl-schwefelsäure (aus 1 g fein gepulvertem Natriumnitrit und 15 cm³ konz. Schwefelsäure bereitet) zutropfen. Man lässt die Diazolösung eine Viertelstunde unter Umrühren stehen, giesst sie auf Eis, filtriert die olivgrünen Flocken durch ein Faltenfilter ab und wäscht mit Wasser nach.

a) Kupplung mit β-Naphtol (Formel V). 0,5 g β-Naphtol werden in 20 cm³ Wasser unter Zusatz von etwa 3 cm³ 30-proz. Natronlauge und 3 cm³ 10-proz. Sodalösung gelöst[1]). In diese Lösung wird unter gutem Umrühren die frisch hergestellte, noch nasse Paste des Diazosalzes eingetragen. Es fällt ein roter Farbstoff aus. Nach etwa halbstündigem Stehen erwärmt man noch 15 Minuten auf dem Wasserbad auf 60—70°, wobei die rote Nuance etwas dunkler wird. Der Farbstoff wird durch ein Stoffilter abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet. Die Rohausbeute beträgt 0,75 g.

[1]) Die erforderliche Alkalimenge hängt unter anderm davon ab, wie gut die Diazopaste ausgewaschen ist.

Der Farbstoff wurde aus Nitrobenzol umkrystallisiert. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit weinroter Farbe.

0,2426 g Subst. gaben 16,10 cm³ N_2 (9°, 733 mm)
$C_{31}H_{16}O_3N_3SNa$ Ber. N 7,88 Gef. 7,68%

b) Die Kupplung mit *Schäffer*-Salz gab ebenfalls einen roten Farbstoff.

c) Die Kupplung mit ε-Salz (1-Naphtol-3,8-disulfosaures Natrium) gibt einen Farbstoff, der intensiver rot ist als die anderen. 1 g ε-Salz werden in 20 cm³ Wasser und 1 cm³ 30-proz. Natronlauge gelöst. Die aus 1 g reinem Amino-produkt hergestellte Diazosalzpaste wird unter Umrühren in die Lösung eingetragen. Damit die Kupplungslösung schwach alkalisch bleibt, muss man noch 4 cm³ 30-proz. Natronlauge und 6 cm³ 10-proz. Sodalösung zugeben. Der rote Farbstoff ist in heissem Wasser oder Alkohol sehr schwer löslich.

(m-Acetamino-phenyl)-anthrachinon-2,1-thiazol.

In einem Rundkölbchen werden 2,45 g reines aus Toluol umkrystallisiertes (m-Amino-phenyl)-anthrachinon-2,1-thiazol mit 20 cm³ Essigsäure-anhydrid am Steigrohr etwa 10 Minuten gekocht. Das Amin geht zuerst in Lösung, fällt jedoch nach kurzem Kochen als Acetylderivat wieder aus. Nach dem Erkalten saugt man das ausgefallene Produkt scharf ab.

Die Substanz ist in Nitrobenzol oder Pyridin löslich. Zur Analyse wurde sie dreimal aus Nitrobenzol umkrystallisiert, mit Alkohol ausgekocht und auf dem Wasserbad getrocknet. So erhält man die Substanz als hellgelbe Krystallnadeln vom Smp. 286°.

Zur Acetylierung kann man auch weniger reines Ausgangsprodukt verwenden. Das so erhaltene Acetylderivat zeigt nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol ebenfalls den Smp. 286°.

0,0973 g Subst. gaben 0,2472 g CO_2 und 0,0315 g H_2O
0,1474 g Subst. gaben 8,85 cm³ N_2 (12°, 741,5 mm)
0,1659 g Subst. gaben 0,0967 g $BaSO_4$
$C_{23}H_{14}O_3N_2S$ Ber. C 69,32 H 3,52 N 7,03 S 8,05%
Gef. „ 69,29 „ 3.62 „ 6,92 „ 8,00%

Isocyanat aus (m-Amino-phenyl)-anthrachinon-2,1-thiazol (Formel VI).

4 g reines (m-Amino-phenyl)-anthrachinon-2,1-thiazol werden in 450 cm³ kochendes, wasserfreies Toluol eingetragen, wobei nur wenig Substanz ungelöst bleibt. In einem Paraffinbad wird die Lösung auf 90—95° gehalten und bei dieser Temperatur etwa 10 Minuten lang Phosgen durchgeleitet. Es scheidet sich sofort ein gelbes Produkt aus. Zur Vervollständigung der Reaktion leitet man noch während weiteren 10 Minuten Phosgen ein und entfernt zugleich das Paraffinbad, sodass das Gemisch langsam erkaltet. Bevor das ausgefallene

Produkt abgesaugt wird, saugt man zur Entfernung von überschüssigem Phosgen noch 10 Minuten Luft durch das Toluol. Alsdann wird die gelbe Substanz scharf abgesaugt, mit reinem Benzin ausgewaschen und im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure und Paraffin 2 Tage getrocknet. Das Rohprodukt zeigt den Smp. 350—360°. Zur Charakterisierung wurde es in den Harnstoff, das Anilid und den Amylester übergeführt.

Harnstoff aus (m-Amino-phenyl)-anthrachinon-2, 1-thiazol (Formel VII).

1 g Isocyanat (voriges Produkt) wird mit einer kochenden Lösung von 1 g (m-Amino-phenyl)-anthrachinon-2, 1-thiazol in 30 cm³ Nitrobenzol übergossen. Der Harnstoff bildet sich sofort als gelbe Krystallmasse, doch wird das Gemisch zweckmässig noch etwa 2 Stunden im Ölbad auf 150—160° erwärmt. Nach dem Erkalten wird die Masse mit Alkohol verdünnt und scharf abgesaugt. Da der Harnstoff in den gebräuchlichen Lösungsmitteln praktisch unlöslich ist, wurde er zur Analyse zuerst zweimal mit 150 cm³ Amylalkohol und dann zweimal mit 50 cm³ Alkohol gut ausgekocht. Das so gereinigte Produkt wurde bei 150° getrocknet. Das gelbe Produkt ist bei 300° noch nicht geschmolzen. In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz mit gelber Farbe. Die Küpe ist rot, die Küpenhaut gelbbraun. Baumwolle wird nur schwach gelb angefärbt.

4,115 mg Subst. gaben 0,2724 cm³ N_2 (17°, 706 mm)
$C_{43}H_{22}O_5N_4S_2$ Ber. N 7,59 Gef. 7,24%

Amyl-urethan aus (m-Amino-phenyl)-anthrachinon-2, 1-thiazol (Formel VIII).

0,5 g des oben beschriebenen Isocyanats werden mit etwa 8 cm³ Amylalkohol 2 Minuten gekocht. Der Ester scheidet sich als dicker, krystalliner Brei ab. Nach dem Erkalten wird der Krystallbrei mit Alkohol versetzt, scharf abgesaugt und auf dem Wasserbad getrocknet. Das Produkt wird am besten aus 150—200 cm³ Amylalkohol umkrystallisiert. Das aus dem Filtrat auskrystallisierte Produkt wurde nochmals aus 100 cm³ Amylalkohol umkrystallisiert. In reiner Form bildet der Ester gelbe Krystalle vom Smp. 221°. Er löst sich mit zitronengelber Farbe in konz. Schwefelsäure. Die Küpe ist rot, die Küpenhaut gelbbraun. Baumwolle wird jedoch nur schwach gelbbraun angefärbt.

4,450 mg Subst. gaben 11,250 mg CO_2 und 1,760 mg H_2O
0,1894 g Subst. gaben 10,2 cm³ N_2 (14°, 740 mm)
0,1934 g Subst. gaben 0,0976 g $BaSO_4$
$C_{27}H_{22}O_4N_2S$ Ber. C 68,92 H 4,68 N 5,96 S 6,82%
Gef. „ 68,95 „ 4,43 „ 6,13 „ 6,93%

Umsetzungsprodukt des Isocyanats mit Anilin (Formel IX).

0,5 g des oben beschriebenen Isocyanats wurden mit etwa 5 cm^3 frisch destilliertem wasserfreiem Anilin kurz verkocht. Die Substanz geht in dieser Menge Anilin vollständig in Lösung. Beim Abkühlen scheidet sich der phenylierte Harnstoff aus. Der dickflüssige, dunkelbraune Brei wird mit Alkohol aufgenommen und scharf abgesaugt. Das gelbbraune Produkt wird mit Alkohol zweimal ausgekocht und auf dem Wasserbad getrocknet. Das Anilid liess sich bisher nicht umkrystallisieren; es wurde daher mit Alkohol ausgekocht und bei 130° getrocknet. Das grünstichiggelbe Produkt ist bei 300° noch nicht geschmolzen.

3,975 mg Subst. gaben 0,3141 cm^3 N_2 (17°, 707 mm)
$C_{27}H_{17}O_3N_3S$ Ber. N 9,07 Gef. 8,65%

Cyanur-derivat des 1-Amino-2-mercapto-anthrachinons (Formel X).

2 g 1-Amino-2-mercapto-anthrachinon werden mit 10 cm^3 120° warmem Nitrobenzol übergossen. Zu dieser Suspension wird bei dieser Temperatur eine Lösung von 0,3 g Cyanurchlorid in 4 cm^3 Nitrobenzol zugegeben und umgeschüttelt. Nach etwa 5 Minuten scheidet sich ein rotes fein krystallisiertes Produkt ab. Wenn das Gemisch erkaltet ist, filtriert man ab und entfernt eine kleine Menge unverändertes 1-Amino-2-mercapto-anthrachinon durch Auswaschen mit warmem Alkohol und Wasser. Zur Entfernung von eventuell gebildetem freiem Aminomercaptan wäscht man das Produkt noch mit etwa 1-proz. Natronlauge aus, dann wird es nochmals mit Alkohol gut ausgekocht und auf dem Wasserbad getrocknet. So erhält man 0,8 g rotes krystallines Produkt. Beim Erhitzen sintert es bei etwa 210° und zersetzt sich allmählich.

Die Substanz liess sich nicht umkrystallisieren, da sie in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist und durch kochendes Nitrobenzol zersetzt wird.

4,400 mg Subst. gaben 10,260 mg CO_2 und 1,040 mg H_2O
0,2086 g Subst. gaben 18 cm^3 N_2 (14°, 728,5 mm)
0,1590 g Subst. gaben 14,05 cm^3 N_2 (13°, 727 mm)
0,1144 g Subst. gaben 0,0960 g $BaSO_4$

$C_{45}H_{24}O_6N_6S_3$ Ber. C 64,27 H 2,86 N 9,99 S 11,43%
Gef. „ 63,60 „ 2,65 „ 9,68; 9,94 „ 11,52%

Kondensation von 1-Amino-2-mercapto-anthrachinon mit Dichloräthylen[1]*; Di-(1-amino-2-mercapto-anthrachinonyl)-äthylen* (Formel XI).

20 g 1-Amino-2-mercapto-anthrachinon werden in einem Dreihalskolben auf dem Wasserbad in 50 cm^3 warmem Wasser und 50 cm^3 Alkohol teilweise gelöst. Der unvollständigen Lösung gibt man

[1]) Über ähnliche Reaktionen vgl. *L. Gattermann*, A. **393**, 147 (1912); Farbwerke vorm. *Meister, Lucius & Brüning*, D. R. P. 249225, Frdl. **10**, 740 (1912).

6 g festes Natriumhydroxyd zu und kocht auf dem Wasserbad am Rückflusskühler unter Rühren auf. Zu dem kochenden Gemisch lässt man 3 cm³ und nach einer halben Stunde weitere 4 cm³ Dichloräthylen $C_2H_2Cl_2$ zutropfen, was ungefähr der doppelten Menge entspricht, die man für doppelseitige Kondensation benötigen würde. Mittlererweile scheidet sich das rote Reaktionsprodukt ab. Zur Vervollständigung der Reaktion lässt man das Gemisch unter fortwährendem Rühren noch zwei Stunden auf dem kochenden Wasserbad stehen. Das ausgefallene Produkt wird scharf abgesaugt, mit heissem Wasser und warmem Alkohol ausgewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet. Die Rohausbeute beträgt 16 g.

Die Substanz ist schwer löslich in Eisessig, Essigsäure-anhydrid, Amylalkohol, Xylol und Toluol. In heissem Nitrobenzol ist sie einigermassen löslich. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit braunroter Farbe.

Zur Analyse wurde die Substanz dreimal aus viel Nitrobenzol umkrystallisiert. (Löslichkeit: 1 g in ca. 80 cm³ heissem Nitrobenzol.) So erhält man feine rote Krystallnadeln, die sich von etwa 270° an unter Grünfärbung zersetzen. Sie sind chlorfrei.

4,265 mg Subst. gaben 10,405 mg CO_2 und 1,285 mg H_2O
0,1220 g Subst. gaben 5,75 cm³ N_2 (13°, 740 mm)
0,1516 g Subst. gaben 0,1272 g $BaSO_4$
0,2090 g Subst. gaben 0,1818 g $BaSO_4$
0,1544 g Subst. gaben 0,1376 g $BaSO_4$

$C_{30}H_{18}O_4N_2S_2$ Ber. C 67,39 H 3,37 N 5,25 S 12,01%
Gef. „ 66,54 „ 3,37 „ 5,40 „ 11,52; 11,95; 12,24%

Die Substanz lässt sich nur schwer verküpen und zieht auf Baumwolle nicht auf. Auch Acetatseide wird nur schwach angefärbt.

β-Chlorvinyl-äther des 1-Amino-2-mercapto-anthrachinons (Formel XII).

50 cm³ Dichloräthylen, 25 cm³ Wasser, 25 cm³ Alkohol und 1,5 g Natriumhydroxyd werden in einem Dreihalskolben auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. In das kochende Gemisch trägt man unter mechanischem Rühren 5 g 1-Amino-2-mercapto-anthrachinon innert einer halben Stunde ein. Das Mercaptan löst sich beinahe vollständig auf. Nachdem das Gemisch 7 Stunden im Sieden gehalten wurde, lässt man erkalten und saugt das ausgeschiedene rote Produkt scharf ab. Es wird mit wenig kochendem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird zusammen mit dem Waschwasser und 10 cm³ frischem Dichloräthylen nochmals 6 Stunden unter Rühren gekocht, wobei eine weitere Menge Reaktionsprodukt ausfällt. Es wird abgesaugt, mit heissem Wasser ausgewaschen und zusammen mit dem vorher ausgeschiedenen Produkt auf dem Wasserbad getrocknet. Die Rohausbeute beträgt 3,5 g dunkelrote Substanz. Sie wird zweimal

mit etwa 60 cm^3 Amylalkohol ausgekocht. Aus dem Amylalkohol krystallisieren 1,8 g rotes Produkt aus. Der in Amylalkohol unlösliche Rückstand ist löslich in Nitrobenzol. Eine Probe wurde aus Nitrobenzol umkrystallisiert und zeigte den Smp. 270° unter Zersetzung. Es ist das im vorherigen Versuch beschriebene Di-(1-amino-2-mercapto-anthrachinonyl)-äthylen.

Das aus Amylalkohol gewonnene Produkt wurde zur Analyse zweimal aus Eisessig umgelöst. Es krystallisierte in dunkelroten feinen Nadeln vom Smp. 180°. Die Substanz enthält Chlor und ist der Chlorvinyl-äther des Amino-mercapto-anthrachinons.

0,1500 g Subst. gaben 0,0628 g AgCl
0,1744 g Subst. gaben 0,0750 g AgCl
$C_{16}H_{10}O_2SNCl$ Ber. Cl 11,24 Gef. 10,36; 10,64%

Der etwas zu niedrige Chlorgehalt beruht vielleicht auf einer geringen Abspaltung von Chlorwasserstoff; ähnliche Fälle wurden früher schon beobachtet. Eine solche Abspaltung wurde auch präparativ durch Kochen mit alkoholischem Kali durchgeführt, doch konnte das Produkt bis jetzt nicht umkrystallisiert werden.

Curriculum vitae.

Ich, *Walter Heitz* wurde am 6. Oktober 1904 in Basel geboren, als Sohn des Wilhelm Heitz, Kaufmann und seiner Ehefrau, geb. Heusser.

Ich besuchte die hiesige Primarschule, dann das untere Gymnasium und die obere Realschule, an der ich im Herbst 1924 das Reifezeugnis erhielt.

Ich begann darauf mit dem Studium der Chemie an der Universität Basel. Seit dem Herbst 1924 arbeitete ich im Laboratorium für anorganische Chemie unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter und trat nach dem ersten Vorexamen im Frühjahr 1927 in die organische Abteilung unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe über. Ende Sommersemester 1928 bestand ich das zweite Vorexamen. Im Herbst 1928 begann ich dann unter Leitung von Herrn Prof. Dr. P. Ruggli die vorliegende Arbeit, welche Ende 1930 ihren Abschluss fand.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten: A. L. Bernoulli, P. Buchner, Fr. Bürki, Fr. Fichter, A. Hagenbach, R. Michels, P. Ruggli, H. Rupe, G. Senn, K. Spiro, H. Veillon, M. Wehrli, S. A. West, L. Zehnder.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, allen diesen Herren meinen bleibenden Dank auszusprechen, insbesondere aber Herrn Prof. Dr. P. Ruggli für seine Ratschläge und Anregungen, die er mir während meiner Arbeit gab.